

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121253

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08G 18/66
C08G 63/685
C08L 75/06
C08L101/00
C09K 3/00

(21)Application number : 2000-317216

(71)Applicant : DAIGEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.10.2000

(72)Inventor : IKAMI KIYOTAKA
ENDO TOSHIRO
FUJII TATSUMI**(54) ULTRAVIOLET ABSORBING RESIN EMULSION AND EMULSION RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous emulsion of an ultraviolet absorbing resin having excellent compatibility with a synthetic resin, capable of imparting excellent light resistance without deteriorating favorable characteristics of the synthetic resin, improving compounding stability with an aqueous emulsion of the synthetic resin with slight bleedout of the ultraviolet absorbing resin onto a film surface obtained from the emulsion, imparting stable light resistance to the synthetic resin over a long period and imparting excellent alkali and solvent resistance to the synthetic resin having poor alkali and solvent resistances, and an aqueous emulsion resin composition comprising the emulsion of the ultraviolet absorbing resin and an emulsion of other resins.

SOLUTION: This aqueous emulsion of the ultraviolet absorbing resin is obtained by carrying out urethanating reaction of (A) a polyester polyol having ultraviolet absorbing groups with (C) a compound containing carboxyl group and an active hydrogen group and (D) an organic polyisocyanate in an organic solvent, neutralizing the resultant resin solution with (E) a neutralizing agent and then dispersing the neutralized solution in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.10.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

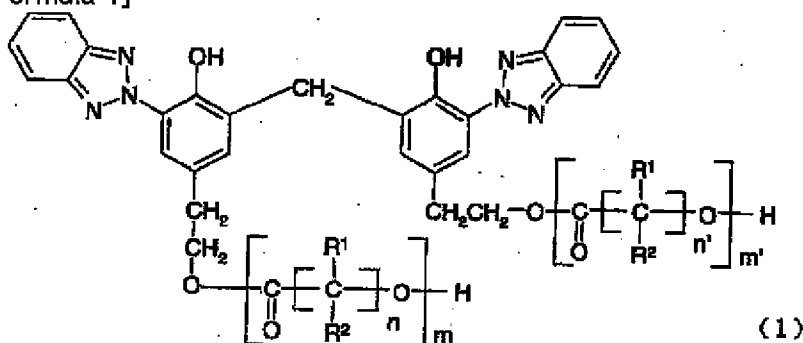
[Claim(s)]

[Claim 1] The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin which distributes in water and is obtained after a neutralizer (E) neutralizes the resin solution which reacts urethane-ization in an organic solvent and is obtained in the compound (C) and the organic poly isocyanate (D) containing the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical, a carboxyl group, and an active hydrogen radical.

[Claim 2] The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin obtained by removing an organic solvent from a water emulsion according to claim 1.

[Claim 3] The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin according to claim 1 or 2 by which the polyester polyol (A) containing an ultraviolet absorption radical is expressed with a general formula (1).

[Formula 1]



($R^1 \sim R^2$: H, 炭素数 1~10 のアルキル基、 n および n' は 4~8 の整数、 m および m' は 1~20)

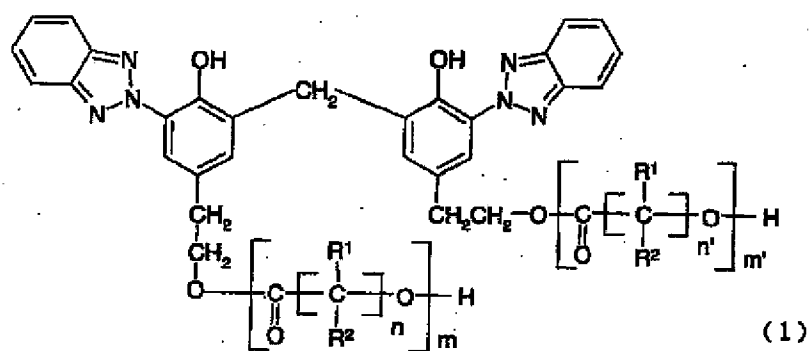
[Claim 4] The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin according to claim 1 to 3 which contains the polyester polyol (A) containing an ultraviolet absorption radical 10% of the weight or more among resin.

[Claim 5] The water emulsion resin constituent which consists of a water emulsion of other resin, and a water emulsion of ultraviolet absorption nature resin according to claim 1 to 4.

[Claim 6] Ultraviolet absorption nature resin obtained by the urethane-ized reaction with the compound (C) and the organic poly isocyanate (D) containing the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical, a carboxyl group, and an active hydrogen radical.

[Claim 7] Ultraviolet absorption nature resin according to claim 6 by which the polyester polyol (A) containing an ultraviolet absorption radical is expressed with a general formula (1).

[Formula 2]



($\text{R}^1 \sim \text{R}^2$; H、炭素数 1～10 のアルキル基、 n および n' は 4～8 の整数、 m および m' は 1～20)

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the water emulsion resin constituent which is excellent in the light-proof and chemical resistance containing an ultraviolet absorption nature resin water emulsion and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, water emulsion-ization of the synthetic resin currently used, for example in extensive industrial fields, such as an automobile, the electrical and electric equipment and an electron, and a building, is performed from consideration of an environment. If those water emulsion resin is exposed to light including ultraviolet rays, such as daylight, ultraviolet rays receive degradation and discoloration and it has the fault of causing lowering on the strength under molecular weight low as a result. In order to raise the endurance (lightfastness) over the ultraviolet rays of water emulsion resin, adding an ultraviolet ray absorbent is usually performed. As such an ultraviolet ray absorbent, benzophenones, such as benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol and 5-chloro-2-(2'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, and 2, 4-dihydroxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone, etc. are known, for example. However, since the ultraviolet ray absorbent of these former is the low-boiling point compound of low molecular weight, if these are added to water emulsion resin, it will produce various inconvenience. For example, when an ultraviolet ray absorbent is added so much, phase separation is started and the transparency and the mechanical strength of water emulsion resin are made to fall. Then, although addition of an ultraviolet ray absorbent is stopped a little as much as possible, it cannot improve to extent with which it can be satisfied of the lightfastness of water emulsion resin in that case. Moreover, since an ultraviolet ray absorbent is vaporized pyrolyzed at the time of membrane formation of water emulsion resin or oozes out on a film front face, it becomes impossible to continue at a long period of time and to give stable lightfastness to resin.

[0003] In order to cancel the above faults, the radical which has polymerization nature double bonds, such as a vinyl group, is given to the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, the polymerization of this thing is carried out, macromolecule quantification is carried out, compatibility with resin is improved or the attempt which is going to prevent vaporization of an ultraviolet ray absorbent, a pyrolysis, exudation, etc. is made (JP,60-38411,A, JP,62-181360,A, JP,3-281685,A, etc.). However, there is a fault as shown also in these ultraviolet absorption nature polymer below, and the room of an improvement is left behind. That is, since these ultraviolet absorption nature polymers do not have a hydrophilic property, when blending with water emulsion resin, they cannot be mixed to stability and homogeneity. Moreover, depending on the class of aquosity resin, compatibility is inadequate and the mechanical strength of water emulsion resin is reduced too. Especially this inclination is remarkable in thermoplastics, such as a water emulsion of polyolefine, and a water emulsion of a polyvinylidene chloride. Moreover, it cannot yet be satisfied in respect of long-term lightfastness. Furthermore, although the water emulsion of a polyvinylidene chloride, the water emulsion of polyester, the water emulsion of polyurethane resin, etc. have a very high mechanical strength and various ***** for coatings

are widely used as a charge of binding lumber, a polyvinylidene chloride, a polycarbonate, polyester, and polyurethane resin receive decomposition by the alkali component, there is a fault that the mechanical strength falls and an improvement of chemical resistance [all], such as alkali resistance and solvent resistance, is desired.

[0004]

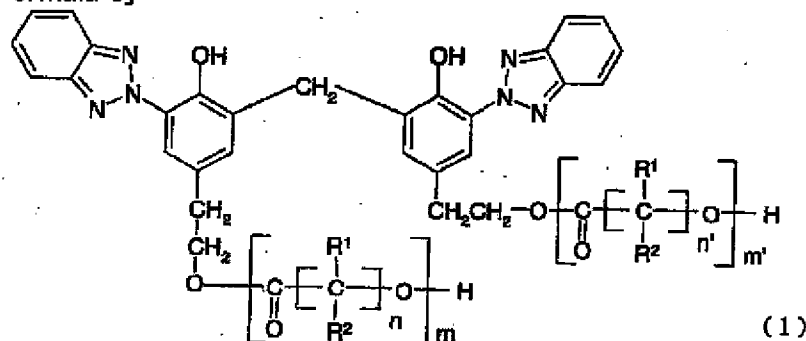
[Problem(s) to be Solved by the Invention] While giving the lightfastness which the object of this invention was excellent in compatibility with synthetic resin, and was excellent, without spoiling the desirable property of synthetic resin Combination stability with the water emulsion of synthetic resin can be raised. There is little bleed out of the ultraviolet absorption nature resin on the front face of a paint film obtained from an emulsion. Cover said synthetic resin at a long period of time, and stable lightfastness is given to it. Furthermore, it is in offering the water emulsion resin constituent containing the emulsion of other resin at the water emulsion of ultraviolet absorption nature resin and ultraviolet absorption nature resin list which can give the alkali resistance excellent in scarce synthetic resin, and solvent resistance to alkali resistance and solvent resistance.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It found out this invention persons excelling [resin / which is obtained by using a well-known ultraviolet ray absorbent as a raw material / polymerization] in compatibility with synthetic resin, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and excelling in light-proof and alkali resistance. This invention is completed based on this knowledge. That is, this invention offers the water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin which distributes in water and is obtained, after neutralizing the resin solution which reacts urethane-ization in an organic solvent and is obtained in the compound (C) and the organic poly isocyanate (D) containing the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical, a carboxyl group, and an active hydrogen radical with a neutralizer (E). The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin obtained by removing an organic solvent from the water emulsion of said invention is offered. The polyester polyol (A) containing an ultraviolet absorption radical offers the water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin of said invention expressed with a general formula (1). The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin of said invention which contains the polyester polyol (A) containing an ultraviolet absorption radical 10% of the weight or more among resin is offered. The water emulsion resin constituent which consists of a water emulsion of other resin and a water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin of said invention is offered. The ultraviolet absorption nature resin obtained by the urethane-ized reaction with the compound (C) and the organic poly isocyanate (D) containing the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical, a carboxyl group, and an active hydrogen radical is offered. Furthermore, the polyester polyol (A) containing an ultraviolet absorption radical offers the ultraviolet absorption nature resin of said invention expressed with a general formula (1).

[0006]

[Formula 3]



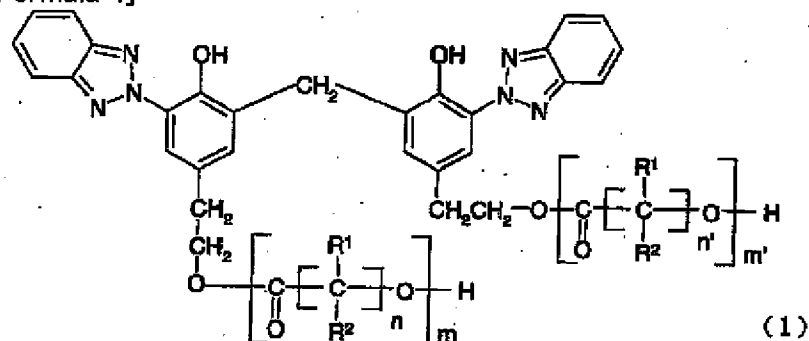
($\text{R}^1 \sim \text{R}^2$: H, 炭素数 1 ~ 10 のアルキル基, n および n' は 4 ~ 8 の整数, m および m' は 1 ~ 20)

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it is attached to this invention and explains in detail. In this invention, it may be called for short a polyester polyol component (A), and (the following and component (A) which have an ultraviolet absorption radical. The polyester polyol which has the molecular structure with the property which absorbs ultraviolet rays in a component molecule as) is said. Specifically, UVA101, UVA103, UVA105 (all are the Daicel Chemical Industries make), etc. can be mentioned. The compound shown by the following formula (1) is desirable as a component (A) in these. In addition, it is known for JP,10-265557,A about the component (A).

[0008]

[Formula 4]



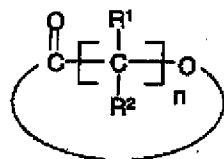
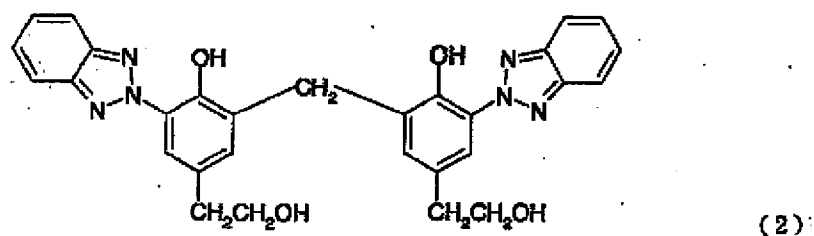
($\text{R}^1 \sim \text{R}^2$: H、炭素数1～10のアルキル基、 n および n' は4～8の整数、 m および m' は1～20)

As long as the value of m and m' is within the limits of the above, there is especially no limit and it can be used. The sum totals of m and m' are 1-15 preferably.

[0009] The ring breakage addition polymerization of the lactone expressed with the following formula (3) as the manufacture approach of a compound expressed with a formula (1) by the alcohol expressed with the following formula (2) is carried out, and it is obtained.

[0010]

[Formula 5]



($\text{R}^1 \sim \text{R}^2$: H、炭素数1～10のアルキル基、 n は4～8の整数)

[0011] The alcohol expressed with said formula (2) is bis[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxybenzene ethanol] methane. A compost and a commercial item can be used for this alcohol. As lactone expressed with said formula (3), epsilon-caprolactone, a TORIMECHIRU-epsilon-caprolactone, a monomethyl-epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned.

[0012] as the catalyst used when the lactone expressed with said formula (3) to the alcohol expressed with said formula (2) carries out ring breakage addition polymerization -- organotin compounds, such as organic titanium system compounds, such as tetraethyl titanate, tetrabutyl

titanate, and tetra-propyl titanate, the first tin of octylic acid, dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate, and a Monod n-butyl tin fatty-acid salt, a stannous chloride, and bromination — the first tin of halogenation, such as the first tin and the first tin of iodation, etc. is mentioned. The 0.1–10000 ppm of the amount of the catalyst used are 1–5000 ppm preferably to a preparation raw material. In less than 0.1 ppm, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and the amount of the catalyst used is late, and is not economical. Conversely, although ring breakage reaction time becomes early in 10000 ppm or more, since physical properties, such as the endurance of the synthetic resin using the obtained compound and a water resisting property, worsen, neither is desirable. 90–240 degrees C of reaction temperature are 100–220 degrees C preferably. At less than 90 degrees C, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and reaction temperature is late, and is not economical. On the contrary, since the depolymerization reaction of poly lactone which carried out ring breakage addition polymerization above 240 degrees C arises, neither is desirable. Moreover, a result with sufficient compounding to the hue of a product etc. in the ambient atmosphere of inert gas, such as nitrogen gas, is given during a reaction. thus, the polyester polyol (A) containing the ultraviolet absorption radical of this invention — (— it may be hereafter called a component (A)) — it is compounded.

[0013] Moreover, it may be called for short the compound (C) containing the carboxyl group and active hydrogen radical of this invention, and (the following and compound (C). As), the reactant of dimethylol propionic acid, dimethylol butanoic acid, polyamine, and an acid anhydride, the lactone addition product which made the initiator dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid are mentioned. a compound (C) — the (Component A) 100 weight section — receiving — 1 – 15 weight section, and further 3 – 10 weight ***** — things are desirable.

[0014] the compound (B) which contains a polyol component in this invention — (— it may be hereafter called a compound (B) for short) — it can use optionally. As a compound (B), polyester polyol, polyether polyol, polycarbonate polyol, the Pori (meta) acrylic polyol, the poly alkyl polyol, polyalkylene polyol, etc. are mentioned. The compound containing these polyol components is used by independent or two or more sorts of concomitant use systems. a compound (B) — the (Component A) 100 weight section — receiving — the 0 – 200 weight section, and further 0 – 100 weight ***** — things are desirable.

[0015] It may be called for short the organic poly isocyanate (D) of this invention, and (the following and PIC(D). As) 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 2 and 2 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, diphenyl dimethylmethane diisocyanate, Dibenzyl diisocyanate, naphthylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as xylenediisocyanate and tetramethyl xylylene diisocyanate, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Lysine diisocyanate, 2-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 3-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethylhexamethylene - 1, and 6-diisocyanate, There is alicycle group diisocyanate, such as isophorone diisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, and hydrogenation trimethyl xylylene diisocyanate. Such organic poly isocyanates are independent, or are used by two or more sorts of concomitant use systems. Furthermore, denaturation objects, such as these adduct denaturation objects, a carbodiimide denaturation object, an allophanate denaturation object, a buret denaturation object, an urethodione denaturation object, a URETO imine denaturation object, and an isocyanurate denaturation object, can also be used. Such poly isocyanates have hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, and desirable hydro-diphenylmethane diisocyanate, when lightfastness is taken into consideration.

[0016] As a neutralizer (E), ammonia, ethylamine, a trimethylamine, Triethylamine, a triisopropyl amine, tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyl diethanolamine, Monoethanolamine, dimethylethanolamine, diethyl ethanolamine, Although inorganic alkali, such as alkali metal, such as organic amines, such as a morpholine, N-methyl morpholine, and 2-amino-2-ethyl-1-propanol, a lithium, a potassium, and sodium, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, is mentioned In order to raise the weatherability and the water resisting property after desiccation, the volatile high thing easily dissociated with heating is desirable, and ammonia, a

trimethylamine, and triethylamine are desirable. Moreover, these neutralizers are independent or are used by two or more sorts of concomitant use systems.

[0017] Urethane-ized reaction of a component (A), a compound (C) and the compound (B) used optionally, and the organic poly isocyanate (D) For example, it is performed by the conditions of 12 hours with reaction temperature in an organic solvent of 65 degrees C, such as toluene, a xylene, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and an acetone. Said neutralizer (E) neutralizes a resin solution including the acquired resultant, water is distributed with emulsifiers, such as dodecylbenzenesulfonic acid and the polyoxyethylene nonylphenyl ether, if needed, and it considers as an emulsion. The water emulsion of ultraviolet absorption nature resin can be used as 5 - 60 % of the weight of solid content concentration. Moreover, after emulsion-izing, an evaporator, vacuum distillation, etc. remove an organic solvent, it can consider as a water emulsion without an organic solvent, or resin can be dried further after this and ultraviolet absorption nature resin can also be obtained. Moreover, this invention contains a component (A), a compound (C) and the compound (B) used optionally, the ultraviolet absorption nature resin obtained by the urethane-ized reaction with the organic poly isocyanate (D), and the ultraviolet absorption nature resin by which a component (A) is expressed with a formula (1). In this invention, although the resin urethane-ized as mentioned above has introduced carboxylate into a molecule as a hydrophilic group in order to give water dispersion power, it may introduce nonionic polar groups, such as cationic polar groups, such as anionic polar groups other than carboxylate, such as a sulfonate, phosphate, and phosphonate, and quarternary ammonium salt, and a ether group, if needed.

[0018] Although there is no limit and a well-known thing can be conventionally used widely especially as a water emulsion of the resin of others which constitute the water emulsion resin constituent of this invention, if the ease of adding of ultraviolet absorption nature resin (it may be called an ultraviolet ray absorbent) etc. is taken into consideration, the water emulsion of thermoplastics can use it more suitably. As thermoplastics formed into a water emulsion, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyolefine, a polycarbonate, polystyrene, acrylic resin, methacrylic resin, a polyamide, polyester, acrylonitrile-styrene-butadiene-rubber (ABS) resin, polyurethane resin, a vinyl chloride-vinylidene-chloride-acrylonitrile copolymer, acrylonitrile-styrene (AS) resin, vinyl acetate resin, polyphenylene ether, polysulfone, polyether sulphone, a polyether ether ketone, liquid crystal plastics, etc. can be mentioned, for example. Also in this, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyolefine, a polycarbonate, polystyrene, acrylic resin, methacrylic resin, a polyamide, polyester, ABS plastics, polyurethane resin, etc. can be used preferably, for example. Furthermore, scarce thermoplastics can be especially used for the solvent resistance of a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a polycarbonate, polyester, polyurethane resin, etc., such as thermoplastics lacking in alkali resistance, and a polyamide, preferably also in these. In this invention, it may be used by the one-sort independent, and two or more sorts may use the water emulsion of these resin, mixing. The water emulsion of these resin can obtain a commercial item.

[0019] Although there is no limit and it can choose from large within the limits suitably especially as the blending ratio of coal of the ultraviolet absorption nature resin containing the resin and the component (A) of said others which constitute the water emulsion resin constituent of this invention desirable — other resin / ultraviolet absorption nature resin (solid content) — a weight ratio — 80-99.995/0.005 — further — desirable — 90-99.9/0.1 (both sum total is set to 100.) [20-0.005] [10-0.1] It is good to blend so that it may become.

[0020] At least one sort of well-known additives, such as an antioxidant, light stabilizer, a processing stabilizer, an antioxidant, and a compatibilizer, can be further blended with the water emulsion resin constituent of this invention if needed. As an anti-oxidant, the Lynn system anti-oxidants, such as organic sulfur system anti-oxidants, such as hindered phenolic antioxidants, such as 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 3, and 5-G tert-butyl-4-3,5-di-t-buthyl-4-hydroxybenzylphosphonate diethylester, dilauryl 3, and 3'-dithio dipropionate, and trialkyl phenyl phosphate, etc. can be mentioned, for example. As light stabilizer, nickel salt system light stabilizer, such as hindered amine light stabilisers, such as bis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, and nickel dibutylidithiocarbamate, etc. can be

mentioned, for example. As a processing stabilizer, the Lynn system processing stabilizers, such as tris (2, 4-G tert-buthylphenyl) phosphate, etc. can be mentioned, for example. As an antioxidant, 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexene, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine etc. can be mentioned, for example. Although especially the loadings of these additives are not restricted, it is usually good to use about 0.01 to 20% of the weight to the pitch of the water emulsion of other resin.

[0021] The water emulsion resin constituent of this invention can be used especially suitable for the application which may be exposed to light including especially daylight or ultraviolet rays, although it is usable for all the applications for which the water emulsion of resin is used. As an example, for example A glass substitute, its surface coating material, a domicile, The coating material for windowpanes, such as a facility and a transport-airplane machine, lighting glass, and light source cover glass, The member for the light sources which emits the ultraviolet rays of exterior and interior sheathing material, such as a domicile, a facility, and a transport-airplane machine, and an inside-and-outside wearing coating, a fluorescent lamp, a mercury-vapor lamp, etc., Cutoff lumber, such as an electromagnetic wave generated from a precision instrument, the member for electronic electrical machinery and apparatus, and various displays, Containers, such as food, a chemistry article, and a chemical, or a packing material, the sheet for agriculture-and-manufacturing business, or film material, Fading inhibitors, such as a print, a dyeing object, and dyes and pigments, sun-block cream, a shampoo, The textiles for garments and fiber, such as cosmetics, such as a rinse and a charge for a haircut, sportswear, a stocking, and a hat, Stationery, such as optical supplies, such as medical-application instruments, such as home interior equipment, such as a curtain, a carpet, and wallpaper, a plastic lens, a contact lens, and an ocular prosthesis, a light filter, prism, a mirror, and a photograph ingredient, a tape, and ink, a container reference plate, a display machine, etc. its surface coating material, etc. can be mentioned.

[0022]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

(The synthetic example 1: Example 1 of manufacture of a component (A)) In the glass flask equipped with a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the thermometer, and the stirrer screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (a trade name "MBEP" --) It added 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of 129.3g, epsilon-caprolactone 170.3g, and Monod n-butyl tin fatty-acid salts made from Otsuka Chemistry. Since it was 0.43% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in [of 6 hours after] reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. this -- a reactant -- the acid number (mgKOH/g) -- 1.8 -- viscosity -- 2645 -- CP -- /-- 60 -- degree C -- GPC -- analysis -- from -- number average molecular weight -- (MN --) -- 1391 -- weight average molecular weight -- (MW --) -- 1688 -- MW/MN -- 1.213 -- a room temperature -- the liquefied compound (1) was obtained. Compound (1) As a result of dissolving 10mg in chloroform 50ml, using the quartz cell of 1mm of optical path lengths and measuring an ultraviolet and visible absorption spectrum, the ultraviolet-rays field showed sufficiently big absorption.

[0023] (The synthetic example 2: Example 2 of manufacture of a component (A)) The same equipment as the synthetic example 1 was used, and it added screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (product made from "Trade name MBEP" Otsuka Chemistry) 93.7g, epsilon-caprolactone 206.3g, and 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of Monod n-butyl tin fatty-acid salts. Since it was 0.55% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. As for this reactant, the compound (2) of MN2017, MW2465, and the room temperature solid-state of MW/MN1.222 was obtained from the acid number (mgKOH/g) 2.5, viscosity 987CP / 60 degrees C, and GPC analysis. Compound (2) As a result of dissolving 10mg in chloroform 50ml, using the quartz cell of 1mm of optical path lengths and measuring an ultraviolet and visible absorption spectrum, as shown in JP,10-265557,A, the ultraviolet-rays field showed sufficiently big

absorption.

[0024] (Example 1) The acetone 250 weight section and the isophorone diisocyanate (IPDI) 262.2 weight section are put into the glass flask equipped with a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, and the compound (1) 689.77 weight section further obtained in the synthetic example 1 is dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. Temperature up of the temperature of a flask was carried out to 65 degrees C, the reaction was performed for 2 hours, the dimethylol butanoic acid (DMBA) 48.02 weight section was taught, further, the dibutyl tin JIRAU rate 0.30 weight section was taught, and the reaction was continued for 10 hours. The NCO concentration at the time of reaction termination of a prepolymer was 0.452 mmol/g (theoretical NCO concentration 0.44 mmol/g), the number average molecular weight by the gel permeation chromatograph (GPC) was 4400, and weight average molecular weight was 8100. Next, the dimethylamino ethanol 28.65 weight section was added, a part for a carboxylic acid was neutralized, and the acetone solution of a prepolymer was dropped and emulsion-ized in the water 1600 weight section. Then, the acetone of a solvent was removed by reduced pressure and the water emulsion of target ultraviolet absorption nature resin (A-1) was obtained. The nonvolatile matter concentration of the water emulsion of this ultraviolet absorption nature resin was 40%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 95nm.

[0025] (Example 2) Except having changed the ultraviolet absorption nature resin to be used into the compound obtained in the synthetic example 2, it compounded like the example 1 and the water emulsion of target ultraviolet absorption nature resin (A-2) was obtained. The nonvolatile matter concentration of the water emulsion of this ultraviolet absorption nature resin was 40%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 82nm.

[0026] As opposed to the polyurethane water emulsion Neorez R-960 (product made from ABISHIA, Inc.) 100 weight section (solid content) (An example 3 and example 1 of a comparison) The water emulsion (solid content) or the conventional ultraviolet ray absorbent of the ultraviolet absorption nature resin obtained in said example 1 and example 2 is mixed at a rate shown in a table 1. It cast so that the film thickness after drying on the glass plate which carried out the Teflon (trademark) coat might be set to 100 micrometers, and cure desiccation was carried out for 14 days at the room temperature, and the film was obtained. The exposure test by the sunshine weather meter was presented with the film, the tensile-strength trial after 1000-hour exposure was performed, and each tension destructive elongation percentage was investigated. A test condition is shown below and a test result is collectively shown in a table 1. It turns out that it has the lightfastness which this invention article compared and was conventionally excellent in elegance from a table 1.

[0027]

[A table 1]

表 1

		紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン等	重量部	初期	1000時間後
実施例3	No. 1	実施例1の (A-1)	3	198%	195%
	No. 2	実施例2の (A-2)	3	203%	200%
比較例1	No. 1	商品名 (MBEP)	3	168%	81%
	No. 2	配合せず	0	206%	18%

[0028] (1) exposure test activity model: -- due cycle sunshine weather meter WEL-SUN-DC, Suga Test Instruments Co., Ltd. make, light source:carbon arc, and rainfall cycle: -- every 120 minutes -- rainfall during 18 minutes, and temperature:black panel 80 degree C -- a part for the (2) tensile-strength trial operation model:Shimazu autograph DSC, Shimadzu Make, condition:200 kg/FS, and crosshead speed 50mm/, and GL=30mm[0029 --] (an example 4 and example 2 of a

comparison) it cast so that the film thickness after mix at a rate which show the water emulsion (solid content) or the conventional ultraviolet ray absorbent of the ultraviolet absorption nature resin obtained in said example 1 and example 2 in a table 2, and dry on the glass plate which carried out the Teflon coat to the acrylic water emulsion Neocryl A - 6092 (product made from ABISHIA, Inc.) 100 weight section (solid content) might be set to 100 micrometers, and cure desiccation be carried out for 14 days at the room temperature, and the film be obtained. The exposure test was presented with the obtained film like the example 3. A result is collectively shown in a table 2.

[0030]

[A table 2]

表 2

		紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン等	重量部	暴露時間
実施例 4	N o. 1	実施例 1 の (A-1)	3	2000 時間変化無し
	N o. 2	実施例 2 の (A-2)	3	2000 時間変化無し
比較例 2	N o. 1	商品名 (MBEP)	3	1200 時間で着色
	N o. 2	配合せず	0	600 時間で着色

[0031] (An example 5 and example 3 of a comparison) It mixed with the loadings (solid content) which show the water emulsion, or a conventional ultraviolet ray absorbent and a conventional polystyrene water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin obtained in said example 1 in a table 3, flow casting desiccation was carried out using the spin coater on the disk made from quartz glass with a diameter [of 30mm], and a thickness of 1mm, and the homogeneity thin film with a thickness of 0.9-1.0 micrometers was created. This disk was put in into 70-degree C warm water, and the absorbance in 340nm of this thin film was measured every 2 hours. The thing using the conventional ultraviolet ray absorbent (example 3 of a comparison) decreased almost linearly [an absorbance] according to elution of the used ultraviolet ray absorbent. On the other hand, the thing using the water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin of an example 1 does not have elution (exuding), and the absorbance was held to the same extent as the first stage. The initial absorbance (A0) in 340nm of each thin film, the absorbance of 10 hours after (A10), and absorbance retention (% , A10/A0) are written together to a table 3.

[0032]

[A table 3]

表 3

	水エマルジョン樹脂組成物等	配合量 (mg)	吸光度 A0/A10	吸光度 保持率 (%)
実施例 5	実施例 1 の (A-1) /PSE ^{*1}	150/850	0.315/0.312	99.2
比較例 3	商品名 (MBEP) /PSE ^{*1}	150/850	0.325/0.243	74.8

PSE^{*1}: ポリスチレン水エマルジョン

[0033] Moreover, as for the disk with which a change according [after 500 hour progress] to viewing in the disk obtained in the example 5 obtained the disk of 10 hours after in the example 3 of a comparison to having not accepted when the same sunshine weather meter as an example 1 performed the exposure test, yellow-ization was checked in 200 hours. Therefore, it turns out that it has lightfastness with the stable constituent of this invention.

[0034] (An example 6 and example 4 of a comparison) The water emulsion of the ultraviolet absorption nature resin obtained in said example 2 or the conventional ultraviolet ray absorbent, and acrylic water emulsion Neocryl A-6092 (product made from ABISHIA, Inc.) were mixed with the loadings (solid content) shown in a table 4. The homogeneity thin film with a thickness of about 1 micrometer was prepared like the approach shown in the example 5 using these water dispersions. This disk was put in into 70-degree C warm water, and the absorbance in 340nm of

this thin film was measured every 2 hours. A result is shown in a table 4.

[0035]

[A table 4]

表 4

	水エマルジョン樹脂組成物等	配合量 (部)	吸光度 A0/A10	吸光度 保持率(%)
実施例6	実施例1の(A-1)/ACE*2	150/850	0.465/0.456	98.0
比較例4	商品名(MBEP)/ACE*2	100/900	0.430/0.079	18.4

ACE*2 : アクリル系樹脂の水エマルジョン Nacryl A-6092 (アビシア (株) 製)

[0036] From the result of a table 4, in the water emulsion of the resin constituent of this invention, mostly, maintenance of the water emulsion of ultraviolet absorption nature resin was carried out into the resin matrix soon at the whole quantity, and it became clear that it is rare to be eluted (exuding).

[0037]

[Effect of the Invention] According to this invention, the emulsion of the resin constituent containing the water emulsion of ultraviolet absorption nature resin and it which have the lightfastness moreover stabilized in the long run on high level can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-121253
(P2002-121253A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 0 8 G 18/66		C 0 8 G 18/66	D 4 J 0 0 2
63/685		63/685	4 J 0 2 9
C 0 8 L 75/06		C 0 8 L 75/06	4 J 0 3 4
101/00		101/00	
C 0 9 K 3/00	1 0 4	C 0 9 K 3/00	1 0 4 C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-317216 (P2000-317216)

(22) 出願日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 井神 清隆

兵庫県高砂市北浜町北脇32-68

(72) 発明者 遠藤 敏郎

広島県大竹市玖波4-13-5

(72) 発明者 藤井 龍美

広島県大竹市玖波8-1-8

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収性樹脂エマルジョン及びエマルジョン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂との相溶性に優れ、合成樹脂の好ましい特性を損なうことなく優れた耐光性を付与するとともに、合成樹脂の水エマルジョンとの配合安定性を向上させることができ、エマルジョンから得られる塗膜表面への紫外線吸収性樹脂のブリードアウトが少なく、前記合成樹脂に長期に亘って安定な耐光性を付与し、更に耐アルカリ性や耐溶剤性に乏しい合成樹脂に優れた耐アルカリ性や耐溶剤性を付与することができる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン及び紫外線吸収性樹脂並びに他の樹脂のエマルジョンを含む水エマルジョン樹脂組成物を提供すること

【解決手段】 紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール (A)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C) 及び有機ポリイソシアネート (D) とを有機溶媒中でウレタン化反応し、得られる樹脂溶液を中和剤 (E) により中和した後、水に分散して得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン。

1

2

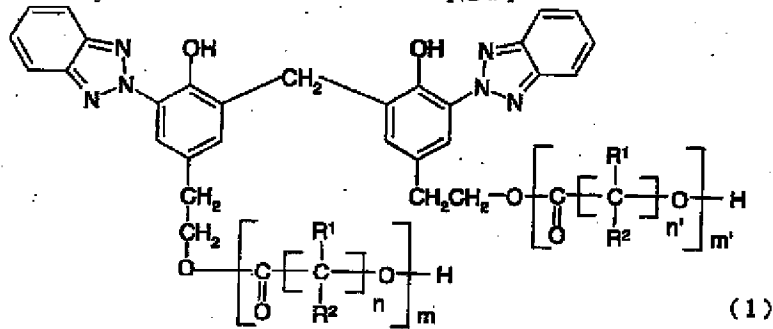
【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C)及び有機ポリイソシアネート(D)とを有機溶媒中でウレタン化反応し、得られる樹脂溶液を中和剤(E)により中和した後、水に分散して得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン。

*【請求項2】 請求項1に記載の水エマルジョンから有機溶媒を除去することにより得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン。

【請求項3】 紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A)が、一般式(1)で表される請求項1又は2記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン。

【化1】



($R^1 \sim R^2$; H, 炭素数1~10のアルキル基, n および n' は4~8の整数, m および m' は1~20)

【請求項4】 紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A)を、樹脂中10重量%以上含有する請求項1~3のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン。

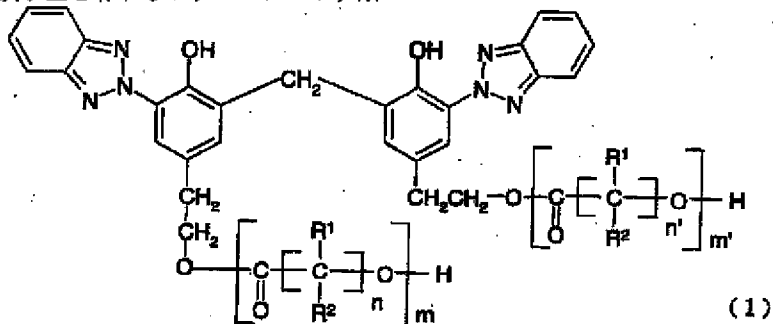
【請求項5】 他の樹脂の水エマルジョンと請求項1~4のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンからなる水エマルジョン樹脂組成物。

【請求項6】 紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)を、樹脂中10重量%以上含有する請求項1~3のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンと、他の樹脂の水エマルジョンとを混合して得られる水エマルジョン樹脂組成物。

※オール(A)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C)及び有機ポリイソシアネート(D)とのウレタン化反応により得られる紫外線吸収性樹脂。

【請求項7】 紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A)が、一般式(1)で表される請求項6記載の紫外線吸収性樹脂。

【化2】



($R^1 \sim R^2$; H, 炭素数1~10のアルキル基, n および n' は4~8の整数, m および m' は1~20)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線吸収性樹脂水エマルジョン及びそれを含む耐光及び耐薬品性に優れた水エマルジョン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境への配慮から、例えば自動車、電気・電子、建築等の広範な産業分野において使用されている合成樹脂の水エマルジョン化が行われている。それらの水エマルジョン樹脂が日光等の紫外線を含む光に晒されると、紫外線によって劣化や変色を受け、分子量低下ひいては強度低下を起こすという欠点を有し

(耐光性)を向上させるために、紫外線吸収剤を添加することが通常行われている。このような紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類や2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン等が知られている。しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤は低分子量の低沸点化合物であるため、これらを水エマルジョン樹脂に添加すると種々の不都合を生ずる。例えば紫外線吸収剤を多量に添加すると、相分離を

下させることになる。そこで紫外線吸収剤の添加を極力少量に止めているが、その場合には水エマルジョン樹脂の耐光性を満足できる程度に向上し得ない。また紫外線吸収剤は水エマルジョン樹脂の成膜時に揮散又は熱分解したり、或いは膜表面に滲み出すため、長期に亘って安定な耐光性を樹脂に付与することが不可能になる。

【0003】上記のような欠点を解消するために、上記紫外線吸収剤にビニル基等の重合性二重結合を有する基を付与し、このものを重合させて高分子量化し、樹脂との相溶性を改善したり、紫外線吸収剤の揮散、熱分解、滲出等を防止しようとする試みがなされている（特開昭60-38411号公報、特開昭62-181360号公報、特開平3-281685号公報等）。しかしながら、これら紫外線吸収性重合体にも、次に示すような欠点があり、改善の余地が残されている。即ち、これらの紫外線吸収性重合体は、親水性がないので、水エマルジョン樹脂に配合する時に安定かつ均一に混合できない。また、水性樹脂の種類によっては相溶性が不充分であり、やはり水エマルジョン樹脂の機械的強度を低下させる。この傾向は特にポリオレフィンの水エマルジョン、ポリ塩化ビニリデンの水エマルジョン等の熱可塑性樹脂に顕著である。また長期的な耐光性の点でも未だ満足できるものではない。更に、ポリ塩化ビニリデンの水エマルジョン、ポリエステルの水エマルジョン、ポリウレタン樹脂の水エマルジョン等は極めて高い機械的強度を有し、各種コーティング用材料又はバインディング用材料として広く用いられているが、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル及びポリウレタン樹脂はアルカリ成分によって分解を受け、その機械的強度が低下するという欠点があり、いずれも耐アルカリ性や耐溶剤性等の耐薬品性の改善が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、合成樹脂との相溶性に優れ、合成樹脂の好ましい特性を損なうことなく優れた耐光性を付与するとともに、合成樹脂の水エマルジョンとの配合安定性を向上させることができ、エマルジョンから得られる塗膜表面への紫外線吸収*

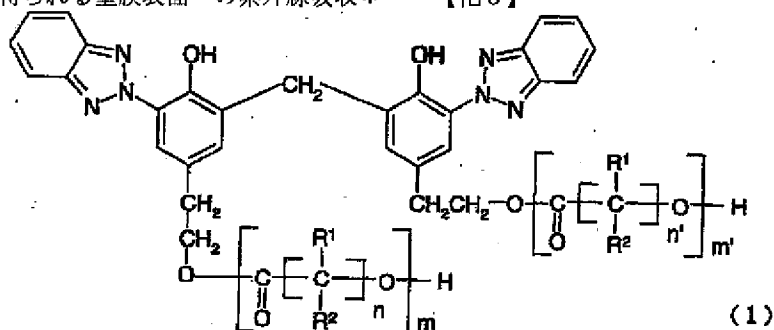
*性樹脂のブリードアウトが少なく、前記合成樹脂に長期に亘って安定な耐光性を付与し、更に耐アルカリ性や耐溶剤性に乏しい合成樹脂に優れた耐アルカリ性や耐溶剤性を付与することができる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン及び紫外線吸収性樹脂並びに他の樹脂のエマルジョンを含む水エマルジョン樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、公知の紫外線吸収剤を原料にして得られる重合樹脂が、合成樹脂との相溶性に優れ、耐光及び耐アルカリ性に優れることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。即ち、本発明は、紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C)及び有機ポリイソシアネート(D)とを有機溶媒中でウレタン化反応し、得られる樹脂溶液を中和剤(E)により中和した後、水に分散して得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンを提供する。前記発明の水エマルジョンから有機溶媒を除去することにより得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンを提供する。紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A)が、一般式(1)で表される前記発明の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンを提供する。紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A)を、樹脂中10重量%以上含有する前記発明の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンを提供する。他の樹脂の水エマルジョンと前記発明の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンからなる水エマルジョン樹脂組成物を提供する。紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C)及び有機ポリイソシアネート(D)とのウレタン化反応により得られる紫外線吸収性樹脂を提供する。更に、紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A)が、一般式(1)で表される前記発明の紫外線吸収性樹脂を提供する。

【0006】

【化3】



($R^1 \sim R^2$; H、炭素数1~10のアルキル基、 n および n' は4~8の整数、 m および m' は1~20)

【0007】

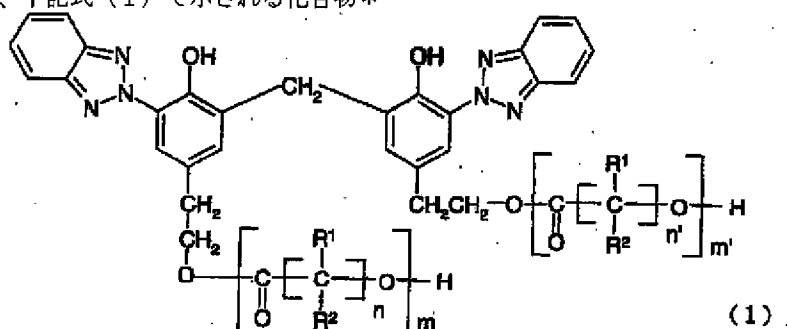
する。本発明において、紫外線吸収基を有するポリエス

ることもある。)とは、成分分子中に紫外線を吸収する性質のある分子構造を有するポリエステルポリオールを云う。具体的には、UVA101、UVA103、UVA105(いずれもダイセル化学工業製)等を挙げることができる。これらの中、下記式(1)で示される化合物*

*が成分(A)として好ましい。なお成分(A)については、特開平10-265557号公報で知られている。

【0008】

【化4】



($R^1 \sim R^2$: H、炭素数1~10のアルキル基、 n および n' は4~8の整数、 m および m' は1~20)

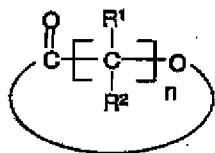
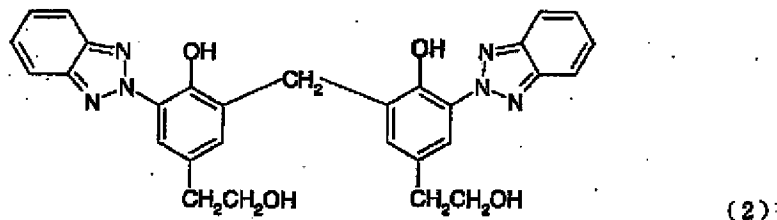
m 及び m' の値が上記の範囲内にある限り特に制限がなく使用することができる。好ましくは m と m' の合計は1~15である。

※(3)で表わされるラクトン類を開環付加重合させて得るものである。

【0010】

【化5】

【0009】式(1)で表わされる化合物の製造方法として、下記式(2)で表わされるアルコールに下記式※



($R^1 \sim R^2$: H、炭素数1~10のアルキル基、 n は4~8の整数)

【0011】前記式(2)で表わされるアルコールは、ビス[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ-ベンゼンエタノール]メタンである。このアルコールは、合成物や市販品を用いることができる。前記式(3)で表わされるラクトン類としてはε-カプロラクトン、トリメチル-ε-カプロラクトン、モノメチル-ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0012】前記式(2)で表わされるアルコールへの前記式(3)で表わされるラクトン類の開環付加重合させる場合に用いる触媒としてはテトラエチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、

チルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等が挙げられる。触媒の使用量は仕込み原料に対して0.1~10000ppm、好ましくは1~5000ppmである。触媒の使用量が0.1ppm未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に10000ppm以上では開環反応時間は早くなるが、得られた化合物を用いた合成樹脂の耐久性、耐水性などの物性が悪くなるのでいずれも好ましくない。反応温度は90~240℃、好ましくは100~220℃である。反応温度が90℃未満ではラクトン類の開環反応

開環付加重合したポリラクTONの解重合反応が生じるので、いずれも好ましくない。また、反応中は窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中で合成することが製品の色相等に良い結果を与える。このようにして本発明の紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(A) (以下、成分(A)と云うこともある。)が合成される。

【0013】また、本発明のカルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C) (以下、化合物(C)と略称することもある。)としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクTON付加物等が挙げられる。化合物(C)は、成分(A)100重量部に対して1~15重量部、更には3~10重量部加えることが好ましい。

【0014】本発明においては、ポリオール成分を含有する化合物(B) (以下、化合物(B)と略称することもある。)を随意に用いることができる。化合物(B)としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリルポリオール、ポリアルキルポリオール、ポリアルキレンポリオール等が挙げられる。これらのポリオール成分を含有する化合物は、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。化合物(B)は、成分(A)100重量部に対して0~200重量部、更には0~100重量部加えることが好ましい。

【0015】本発明の有機ポリイソシアネート(D) (以下、PIC(D)と略称することもある。)としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ポリイソシアネートは、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性

ミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらのポリイソシアネートは、耐光性を考慮するとヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

【0016】中和剤(E)としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、加熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これらの中和剤は、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。

【0017】成分(A)、化合物(C)及び随意に用いられる化合物(B)と有機ポリイソシアネート(D)とのウレタン化反応は例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等の有機溶媒中反応温度65℃で12時間の条件で行われる。得られた反応生成物を含む樹脂溶液を前記中和剤(E)で中和し、必要に応じてデシルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等の乳化剤により水に分散させて、エマルジョンとする。紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンは、固形分濃度5~60重量%として用いることができる。また、エマルジョン化した後、有機溶剤を、例えば、エバポレーター、真空蒸留等により除去し、有機溶剤の無い水エマルジョンとしたり、更にこれから樹脂を乾燥し紫外線吸収性樹脂を得ることもできる。また、本発明は、成分(A)、化合物(C)及び随意に用いられる化合物(B)と有機ポリイソシアネート(D)とのウレタン化反応により得られる紫外線吸収性樹脂、及び成分(A)が式(1)で表される紫外線吸収性樹脂を含む。本発明において、前記のようにウレタン化した樹脂は、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボン酸塩を分子中に導入しているが、必要に応じて、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のカルボン酸塩以外のアニオン性極性基、第4級アンモニウム塩等のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

【0018】本発明の水エマルジョン樹脂組成物を構成するその他の樹脂の水エマルジョンとしては、特に制限がなく従来公知のものを広く使用することができるが、紫外線吸収性樹脂(紫外線吸収剤と云うこともある。)

ションがより好適に使用できる。水エマルション化する熱可塑性樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン (AS) 樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶プラスチック等を挙げることができる。この中でも、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂等を好ましく使用できる。更にこれらの中でもポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン樹脂等の耐アルカリ性に乏しい熱可塑性樹脂やポリアミド等の耐溶剤性に乏しい熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。本発明ではこれらの樹脂の水エマルションを1種単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。これらの樹脂の水エマルションは、市販品を入手することができる。

【0019】本発明の水エマルション樹脂組成物を構成する前記その他の樹脂及び成分(A)を含有する紫外線吸収性樹脂の配合割合としては、特に制限がなく広い範囲内から適宜選択できるが、好ましくは、その他の樹脂/紫外線吸収性樹脂(固形分)を重量比で80~99.995/20~0.005、更に好ましくは90~99.9/10~0.1(両者の合計は100となる。)となるように配合するのがよい。

【0020】本発明の水エマルション樹脂組成物には、更に必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の公知の添加剤の少なくとも1種を配合することができる。酸化防止剤としては、例えば1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3,3'-ジチオジプロピオネート等の有機イオウ系酸化防止剤、トリアルキルフェニルホスフェート等のリン系酸化防止剤等を挙げることができる。光安定剤としては、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。加工安定剤としては、例えばトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げること

(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキセン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。これら添加剤の配合量は特に制限されないが、通常、他の樹脂の水エマルションの樹脂分に対して0.01~20重量%程度用いるのがよい。

【0021】本発明の水エマルション樹脂組成物は、樹脂の水エマルションが使用される全ての用途に使用可能であるが、特に日光又は紫外線を含む光に晒される可能性のある用途に特に好適に使用できる。具体例としては、例えばガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器等の内外装材及び内外装用塗料、蛍光灯、水銀灯等の紫外線を発する光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレイから発生する電磁波等の遮断用材、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、染料料等の退色防止剤、日焼け止めクリーム、シャンプー、リンス、整髪料等の化粧品、スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、コンタクトレンズ、義眼等の医療用器具、光学フィルター、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材等を挙げることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例1:成分(A)の製造例1)冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、ビス[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製)129.3g、ε-カプロラクトン170.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三共有機合成

(株)製)50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後、反応液中のε-カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.43%であったので、反応を終了させた。この反応物は、酸価(mg KOH/g)1.8、粘度2645CP/60℃、GPC分析から数平均分子量(MN)1391、重量平均分子量(MW)1688、MW/MN1.213の室温液状の化合物(1)が得られた。化合物(1)10mgをクロロホルム50mlに溶解し、光路長1mmの石英セルを使用して、紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、紫外線領域で充分大きな吸収を示した。

【0023】(合成例2:成分(A)の製造例2)合成例1と同様な装置を使用し、ビス[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼ

(株)製) 93.7g、 ϵ -カプロラクトン206.3g、モノ-*n*-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三共有機合成(株)製) 50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中の ϵ -カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.55%であったので反応を終了させた。この反応物は、酸価(mg KOH/g) 2.5、粘度987CP/60℃、GPC分析からMN2017、MW2465、MW/MN1.222の室温固体の化合物(2)が得られた。化合物(2)10mgをクロロホルム50mlに溶解し、光路長1mmの石英セルを使用して、紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、特開平10-265557号に示されるように紫外線領域で充分大きな吸収を示した。

【0024】(実施例1) 冷却管、窒素導入管、滴下ポート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン250重量部、イソホロンジイソシアネート(IPDI) 262.2重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得た化合物(1) 689.77重量部を滴下する。フラスコの温度を65℃に升温し、2時間反応を行い、ジメチロールブタン酸(DMBA) 48.02重量部を仕込み、さらに、ジブチルスズジラウレート0.30重量部を仕込んで、10時間反応を継続した。プレポリマーの反応終了時のNCO濃度は、0.452mmol/g(理論NCO濃度0.44mmol/g)で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による数平均分子量は、4400、重量平均分子量は8100であった。次に、ジメチルアミノエタノール28.65重量部を加えて、カルボン酸分を中*

表1

		紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン等	重量部	初期	1000時間後
実施例3	No. 1	実施例1の(A-1)	3	198%	195%
	No. 2	実施例2の(A-2)	3	203%	200%
比較例1	No. 1	商品名(MBEP)	3	168%	81%
	No. 2	配合せず	0	206%	18%

【0028】(1) 暴露試験使用機種：デューサイクルサンシャインウェザーメーターWEL-SUN-DC、スガ試験機(株)製、光源：カーボンアーク、降雨サイクル：120分毎に18分間降雨、温度：ブラックパネル80℃

(2) 引張り強度試験使用機種：島津オートグラフDSC、(株)島津製作所製、条件：200kg/FS、クロスヘッドスピード50mm/分、GL=30mm

【0029】(実施例4及び比較例2) アクリル系水エマルジョンNeocryl A-6092(アビシア株式会社製) 100

*和し、水1600重量部中にプレポリマーのアセトン溶液を滴下し、エマルジョン化した。その後、溶媒のアセトンを減圧で除去し、目的の紫外線吸収性樹脂(A-1)の水エマルジョンを得た。この紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンの不揮発分濃度は40%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は95nmであった。

【0025】(実施例2) 使用する紫外線吸収性樹脂を合成例2で得られた化合物に変えた以外は、実施例1と同様に合成を行い、目的の紫外線吸収性樹脂(A-2)の水エマルジョンを得た。この紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンの不揮発分濃度は40%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は82nmであった。

【0026】(実施例3及び比較例1) ポリウレタン水エマルジョンNeorez R-960(アビシア株式会社製) 100重量部(固形分)に対し、前記実施例1及び実施例2で得た紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン(固形分)又は従来の紫外線吸収剤を表1に示す割合で混合し、テフロン(登録商標)コートしたガラス板上に乾燥後のフィルム厚みが100 μ mになるように流延し、室温で14日間キュア乾燥し、フィルムを得た。フィルムをサンシャインウェザーメーターによる暴露試験に供し、1000時間暴露後引張り強度試験を行ない、それぞれの引張り破壊伸び率を調べた。試験条件を以下に示し、試験結果を表1に併せて示す。表1から、本発明品が従来品に比し優れた耐光性を有していることが判る。

【0027】

【表1】

重量部(固形分)に対し、前記実施例1及び実施例2で得た紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン(固形分)又は従来の紫外線吸収剤を表2に示す割合で混合し、テフロンコートしたガラス板上に乾燥後のフィルム厚みが100 μ mになるように流延し、室温で14日間キュア乾燥し、フィルムを得た。得られたフィルムを、実施例3と同様にして暴露試験に供した。結果を表2に併せて示す。

【0030】

【表2】

		紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン等	重量部	暴露時間
実施例4	No. 1	実施例1の(A-1)	3	2000時間変化無し
	No. 2	実施例2の(A-2)	3	2000時間変化無し
比較例2	No. 1	商品名(MBEP)	3	1200時間で着色
	No. 2	配合せず	0	600時間で着色

【0031】（実施例5及び比較例3）前記実施例1で得た紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン又は従来の紫外線吸収剤とポリスチレン水エマルジョンとを表3に示す配合量（固形分）で混合し、スピンコーターを用いて直径30mm、厚さ1mmの石英ガラス製ディスク上に流延乾燥し、厚さ0.9～1.0μmの均一薄膜を作成した。該ディスクを70℃の温水中に入れ、該薄膜の340nmにおける吸光度を2時間毎に測定した。従来の紫外線吸収剤（比較例3）を用いたものは、用いた紫外線*

表3

	水エマルジョン樹脂組成物等	配合量 (mg)	吸光度 A0/A10	吸光度 保持率(%)
実施例5	実施例1の(A-1)/PSE*1	150/850	0.315/0.312	99.2
比較例3	商品名(MBEP)/PSE*1	150/850	0.325/0.243	74.8

PSE*1: ポリスチレン水エマルジョン

【0033】また、10時間後のディスクを実施例1と同様のサンシャインウェザーメーターで暴露試験を行なったところ、実施例5で得たディスクは500時間経過後も目視による変化は認められなかったのに対して、比較例3で得たディスクは200時間で黄色化が確認された。従って、本発明の組成物が安定な耐光性を有していることが判る。

【0034】（実施例6及び比較例4）前記実施例2で得た紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン又は従来の紫外線※

表4

	水エマルジョン樹脂組成物等	配合量 (mg)	吸光度 A0/A10	吸光度 保持率(%)
実施例6	実施例1の(A-1)/ACE*2	150/850	0.465/0.456	98.0
比較例4	商品名(MBEP)/ACE*2	100/900	0.430/0.079	18.4

ACE*2: アクリル系樹脂の水エマルジョン Neocryl A-6092 (アビシア (株)製)

【0036】表4の結果から、本発明の樹脂組成物の水エマルジョンにおいては、紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンが樹脂マトリックス中にほぼ全量に近く保持されて、溶出（滲出し）することが少ないことが判明した。

【0037】

10* 吸収剤の溶出により吸光度がほぼ直線的に減少した。これに対し、実施例1の紫外線吸収性樹脂の水エマルジョンを用いたものは溶出（滲出し）がなく、吸光度が初期と同程度に保持されていた。それぞれの薄膜の340nmにおける初期吸光度（A0）、10時間後の吸光度（A10）及び吸光度保持率（%、A10/A0）を表3に併記する。

【0032】

【表3】

※線吸収剤とアクリル系水エマルジョンNeocryl A-6092

（アビシア株式会社製）とを表4に示す配合量（固形分）で混合した。これらの水分散液を用いて、実施例5で示した方法と同様にして厚さ約1μmの均一薄膜を調製した。該ディスクを70℃の温水中に入れ、該薄膜の340nmにおける吸光度を2時間毎に測定した。結果を表4に示す。

【0035】

【表4】

【発明の効果】本発明によれば、高いレベルでしかも長期的に安定した耐光性を有する紫外線吸収性樹脂の水エマルジョン及びそれを含む樹脂組成物のエマルジョンを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 3/00	1 0 4	C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z

F ターム (参考) 4J002 AA01X BB01X BD03X BD10X
 CG00X CK03W GH00 HA07
 4J029 AA01 AB01 AC01 AD10 AE01
 BB12B BH01 DA01 EG05
 EG07 EG09
 4J034 BA08 CA01 CA21 CB08 DF01
 DF12 DF32 HA07